

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 9 月 12 日 (12.09.2002)

PCT

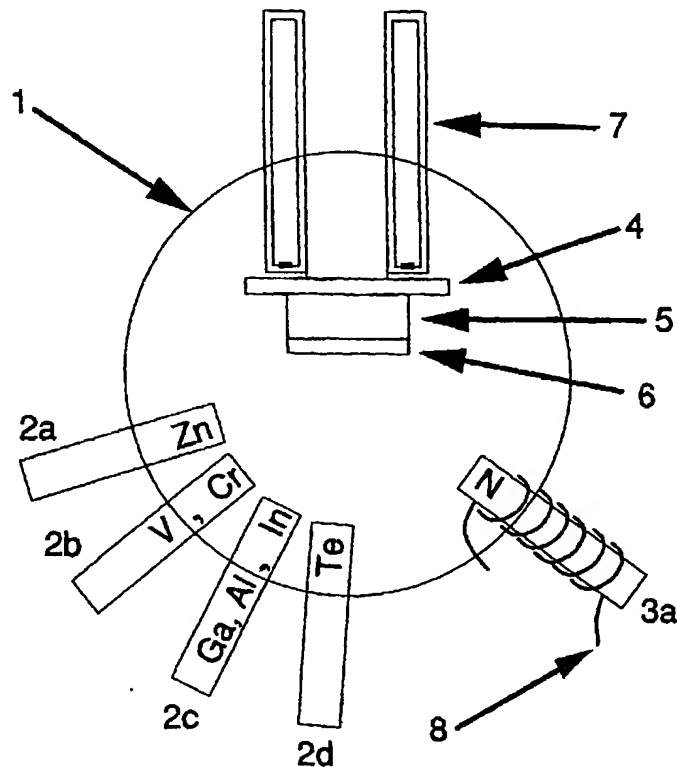
(10) 国際公開番号
WO 02/070793 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/48, 29/40 CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01889
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 28 日 (28.02.2002) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 吉田 博 (YOSHIDA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒666-0111 兵庫県 川西市 大和東 2-8 2-4 Hyogo (JP). 佐藤 和則 (SATO, Kazunori) [JP/JP]; 〒562-0004 大阪府 箕面市 牧落 5-2-3 6 第一福和荘 A-1 2 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-59164 2001 年 3 月 2 日 (02.03.2001) JP
特願2001-59195 2001 年 3 月 2 日 (02.03.2001) JP
特願2001-59303 2001 年 3 月 2 日 (02.03.2001) JP
- (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区 中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西 特許事務所 Kanagawa (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: II-VI GROUP OR III-V GROUP BASED SINGLE CRYSTAL FERROMAGNETIC COMPOUND AND METHOD FOR ADJUSTING ITS FERROMAGNETIC CHARACTERISTICS

(54) 発明の名称: II-VI族またはIII-V族系単結晶強磁性化合物及びその強磁性特性の調整方法



(57) Abstract: A II-VI Group or III-V Group based single crystal ferromagnetic compound, wherein a II or III Group element is substituted with at least one transition metal selected from the group consisting of V and Cr in the cases of a II-VI Group based compound selected from the group consisting of ZnTe, ZnSe, ZnS, CdTe, CdSe and CdS and a III-V Group based compound selected from the group consisting of GaAs, InAs, InP and GaP, or is substituted with at least one transition metal selected from the group consisting of V, Cr and Mn in the case of a III-V Group based compound selected from the group consisting of GaN, AlN, InN and BN; and a method for adjusting the ferromagnetic characteristics and/or the ferromagnetism transition temperature of the ferromagnetic

[続葉有]



WO 02/070793 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

compound, which comprises adding another transition metal element, an n-type dopant or a p-type dopant. The II-VI Group or III-V Group based single crystal ferromagnetic compound can transmit a light and also exhibits a high ferromagnetism transition temperature.

(57) 要約:

光を透過するII-VI族またはIII-V族系化合物を用いて、強磁性が得られる単結晶化合物を提供する。また、その化合物の強磁性転移温度などの強磁性特性を調整する方法を提供する。ZnTe、ZnSe、ZnS、CdTe、CdSe、またはCdSからなる群から選ばれるII-VI族系化合物、GaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれるIII-V族系化合物においては、VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属が、GaN、AlN、InN、またはBNからなる群から選ばれるIII-V族系化合物においては、V、Cr、またはMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属が、II族またはIII族元素を置換して混晶を形成しているII-VI族またはIII-V族系単結晶強磁性化合物。その他の遷移金属元素やn型ドーパント、p型ドーパントを添加して強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整する。

明 細 書

II-VI族またはIII-V族系単結晶強磁性化合物及びその強磁性特性の調整方法

技術分野

本発明は、光を透過するII-VI族またはIII-V族化合物において強磁性特性を実現させた単結晶強磁性化合物および該化合物の強磁性特性の調整方法に関する。

背景技術

光を透過しながら高い強磁性特性を有する単結晶の強磁性薄膜が得られれば、大量の情報伝達に必要な磁気光学効果を用いた光アイソレータや高密度磁気記録が可能になり、将来の大量情報伝達に必要な電子磁気材料を作製することができる。そのため、光を透過し、かつ強磁性を有する材料が望まれている。

II-VI族系化合物は、そのバンドギャップ (E_g) が大きく [ZnS ($E_g = 3.8$ eV), ZnSe ($E_g = 2.7$ eV), ZnTe ($E_g = 2.4$ eV), CdS ($E_g = 2.5$ eV), CdSe ($E_g = 1.7$ eV), CdTe ($E_g = 1.4$ eV)]、赤色から紫外までの波長の光を透過するという性質を有すると共に、そのエキシトンの結合エネルギーが大きく、この材料で強磁性が得られれば、コヒーレントなスピン状態を利用した光量子コンピュータなどの光デバイス作製のために大きな発展が期待される。

しかし、従来は、該II-VI族系化合物にMnをドーブした例（特許第2756501号公報）はあるが、反強磁性状態または反強磁性スピングラス状態となっており、室温以上の高い強磁性転移温度（キュリー点）を持つII-VI族系化合物の強磁性状態の実現は報告されていない。

1 また、GaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれるⅢ
-Ⅴ族系化合物は、赤色から紫外の波長の光でも透過するという性質を有し、こ
の材料で高い強磁性転移温度を持つ強磁性が得られればコヒーレントなスピン状
態を利用した光量子コンピュータなどの光デバイス作製のために大きな発展が期
5 待される。

しかし、従来は、該Ⅲ-Ⅴ族系化合物にMnをドーブした例はあるが強磁性転
移温度（キュリー点）が100°K程度と低く、高いキュリー点をもつⅢ-
Ⅴ族系化合物の強磁性状態の実現は報告されていない。

Ⅲ-Ⅴ族系窒化物は、そのバンドギャップ（ E_g ）が大きく[GaN（ $E_g=3.3$
10 eV）, AlN（ $E_g=6.4$ eV）, BN（ $E_g=6.4$ eV）]、赤色から紫外の波長の光
でも透過するという性質を有すると共に、そのエキシトンの結合エネルギーが大
きく、この材料で強磁性が得られればコヒーレントなスピン状態を利用した光量
子コンピュータなどの光デバイス作製のために大きな発展が期待される。

しかし、従来は、Ⅲ-Ⅴ族系窒化物に遷移金属をドーブした強磁性状態の例は
15 なく、室温以上の高い強磁性転移温度（キュリー点）をもつⅢ-Ⅴ族系窒化物
の強磁性状態の実現は報告されていない。

（発明が解決しようとする課題）

前述のように、Ⅱ-Ⅵ族またはⅢ-Ⅴ族系化合物を用いて安定した強磁性特性
20 が得られれば、その化合物をエキシトンの結合エネルギーが大きいⅡ-Ⅵ族また
はⅢ-Ⅴ族系化合物からなる半導体レーザなどの発光素子と組み合わせて利用す
ることができたり、磁気状態を反映した円偏光した光を発生させたりすることが

- 1 でき、磁気光学効果を利用する磁気光学スピンドバイス開発のために用途が非常に大きくなる。

さらに、前述のように、光を照射し、磁化状態を変化させることにより、強磁性体メモリを構成する場合、強磁性転移温度（キュリー温度）を光の照射により
5 変化するような温度（室温よりわずかに高い温度）に設定するなど、強磁性特性が所望の特性になるように作成する必要がある。

本発明は、このような状況に鑑みてなされたもので、光を透過するII-VI族またはIII-V族系化合物を用いて、強磁性が得られる単結晶化合物を提供することを目的とする。

- 10 本発明の他の目的は、II-VI族またはIII-V族系単結晶強磁性化合物を作成するに当り、例えば、強磁性転移温度などの、その強磁性特性を調整することができる化合物の強磁性特性を調整する方法を提供することにある。

発明の開示

- 15 本発明者らは、光を透過する材料として特に適したII-VI族系化合物を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るため鋭意検討を重ねた結果、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuなどの遷移金属元素は、ZnやCdのイオン半径と近く、ZnやCdの50at%程度以上を置き換え（混晶化させ）ても十分に単結晶が得られること、特に、V、Crの少なくとも一方の遷
20 移金属元素をII-VI族系化合物に混晶化させ、d電子やdホールが結晶中を遍歴することにより、また、キャリアをドーピングすることにより、安定した強磁性状態にすることができることを見出した。

1 そして、本発明者らは、さらに、V、Crの遷移金属およびMnなどのその他
の遷移金属元素は、電子スピン $s = 3/2$ 、 $4/2$ 、 $5/2$ を持つ高スピン状態
となり、これらの遷移金属元素の濃度や混合割合を調整することにより、所望の
磁気特性を有する単結晶性で、かつ、強磁性のII-VI族系化合物が得られること
5 を見出した。

また、本発明者らは、赤色から遠赤外の光を透過する材料として特に適したGaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれる非窒化物からなるIII-V族系化合物を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るため鋭意検討を重ねた結果、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、または
10 Ruなどの遷移金属元素は、GaやInのイオン半径と近く、GaやInの25at%程度以上を置き換え（混晶化させ）ても十分に単結晶が得られること、Mnを該III-V族系化合物半導体に混晶させると、Mnの電子状態（d電子5個）よりホールドーピングすることにより、強磁性が得られること、Mnよりd電子が少なくなるCr、Vなどを該III-V族系化合物に混晶させることにより、高濃度に
15 Mnやホールを添加したのと同様の効果が得られることを見出し、V、Crなどの遷移金属元素を該III-V族系化合物に混晶化させることにより、これらの金属単体を混晶させるだけで安定した従来のMnドーピングによるものより格段高いキュリー一点を持つ強磁性状態にすることができることを見出した。

そして、本発明者らは、さらに、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素は、電子
20 スピン $s = 1$ 、 $3/2$ 、 2 をもつ高スピン状態となり、これらの遷移金属元素の濃度や混合割合を調整することにより、所望の磁気特性を有する単結晶性で、かつ、強磁性のIII-V族系化合物が得られることを見出した。

- 1 さらに、本発明者らは、光を透過する材料として特に適したワイドバンドギャップをもつ窒化物からなるⅢ－Ⅴ族系化合物を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るため鋭意検討を重ねた結果、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素は、非平衡結晶成長法により低温でGaやAlの25at%程度を置き換え（混晶化させ）
- 5 ても十分に単結晶が得られること、V、Cr、Mnを該Ⅲ－Ⅴ族系化合物半導体に混晶させると、電子状態の変化によりホールまたは電子をドーピング（電子を増やしたり減らす）ことにより、強磁性が得られること、V、Cr、Mnなどを該Ⅲ－Ⅴ族系化合物に混晶させることにより、d電子にホールを添加したのと同様の効果が得られることを見出し、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素を該Ⅲ－
- 10 Ⅴ族系化合物に混晶化させることにより、これらの金属単体を混晶させるだけで安定した強磁性状態にすることができることを見出した。

- そして、本発明者らは、さらに、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素は、電子スピン $s = 1$ 、 $3/2$ 、 2 をもつ高スピン状態となり、これらの遷移金属元素の濃度や混合割合を調整することにより、所望の磁気特性を有する単結晶性で、か
- 15 つ、強磁性の窒化物Ⅲ－Ⅴ族系化合物が得られることを見出した。

- すなわち、遷移金属元素の濃度を変化させたり、これらの2種類以上の組合せや、その割合を変えた混晶にしたり、さらに、n型および／またはp型のドーパントを添加したりすることにより、強磁性転移温度を変化させ得ること、反強磁性や常磁性状態より強磁性状態を安定化させ得ること、その強磁性状態のエネルギー（例えば、僅かの差で反強磁性になるが、通常は強磁性状態を維持するエネルギー）を調整し得ること、遷移金属元素により最低透過波長が異なるので、2
- 20 種類以上を選択的に混晶することにより、所望のフィルタ機能をもたせ得ること

1 を見出した。

 本発明によるⅡ－Ⅵ族または非窒化物Ⅲ－Ⅴ族系化合物の強磁性特性の調整方法
 は、 $ZnTe$ 、 $ZnSe$ 、 ZnS 、 $CdTe$ 、 $CdSe$ 、または CdS からなる
 群から選ばれるⅡ－Ⅵ族系化合物、または $GaAs$ 、 $InAs$ 、 InP 、また
5 は GaP からなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物に、

 (1) V または Cr からなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、

 (2) 前記(1)の遷移金属元素、および Ti 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、
 Rh 、または Ru からなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元
 素、または

10 (3) 前記(1)または(2)の遷移金属元素と、 n 型ドーパントまたは p 型ド
 ーパントの少なくとも一方、

 のいずれかを添加し、前記(1)、(2)、または(3)の元素の添加濃度の調
 整により強磁性特性および／または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

 また $ZnTe$ 、 $ZnSe$ 、 ZnS 、 $CdTe$ 、 $CdSe$ 、または CdS からなる
15 群から選ばれるⅡ－Ⅵ族系化合物、または $GaAs$ 、 $InAs$ 、 InP 、また
 は GaP からなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物に、

 (1) V または Cr からなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、

 (2) 前記(1)の遷移金属元素、および Ti 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、
 Rh 、または Ru からなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元

20 素、のいずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性およ
 び／または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

 本発明による窒化物Ⅲ－Ⅴ族系化合物の強磁性特性の調整方法は、 GaN 、 A

1 1 N、I n N、またはB Nからなる群から選ばれるⅢ－V族系化合物に、

(1) V、C r、またはM nからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、

5 (2) 前記(1)の遷移金属元素、およびT i、F e、C o、N i、C u、R h、
またはR uからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、または、

(3) 前記(1)または(2)の遷移金属元素と、n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方のいずれかを添加し、前記(1)、(2)、または

1 0 (3)の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および／または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

また、G a N、A l N、I n N、またはB Nからなる群から選ばれる窒化物Ⅲ－V族系化合物に、

(1) V、C r、またはM nからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、

1 5 (2) 前記(1)の遷移金属元素、およびT i、F e、C o、N i、C u、R h、
またはR uからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、
のいずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および／
または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

2 0 また、上記の各調整方法において、前記(2)に列記される遷移金属元素を混
晶させ、強磁性のエネルギーを調整すると共に、該金属元素自身により導入され
たホールまたは電子による運動エネルギーによって全エネルギーを低下させるこ
とにより、強磁性状態を安定化させることができる。

1 また、前記（２）に列記される遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

5 さらに、前記（２）に列記される遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御すると共に、該金属元素の混晶による光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有するⅡ－Ⅵ族系またはⅢ－Ⅴ族系強磁性化合物とすることができる。

10 上記の各化合物において、 n 型ドーパントまたは p 型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされても、ドーパントはⅡ－Ⅵ族系化合物またはⅢ－Ⅴ族系化合物の母体に入るため、遷移金属元素間の影響のように直接的ではないが、Ⅱ－Ⅵ族系化合物またはⅢ－Ⅴ族系化合物に近い d 電子に作用して、ホールまたは電子が変動し、その強磁性特性を調整することができる。

15 図面の簡単な説明

20 第１図は、本発明のⅡ－Ⅵ族系強磁性化合物薄膜を形成する装置の一例の説明図である。第２図は、 V 、 Cr などの遷移金属を $ZnTe$ に混晶させたときの反強磁性体の全エネルギーと強磁性体の全エネルギーとの差 ΔE を示す図である。第３図は、 $ZnTe$ に混晶させる遷移金属の濃度を変えたときの強磁性転移温度および磁気モーメントの変化を示す図である。第４図は、２種類以上の遷移金属元素を混晶させたときのその割合による強磁性転移温度の変化の状態を説明する図である。第５図は、 Cr を例とした n 型および p 型のドーパントを添加したと

- 1 きの磁性状態の変化を示す説明図である。第6図は、ZnTe中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属状態であり、下向きスピンは半導体である）状態を示す図である。第7図は、ZnTe中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属状態であり、下向きスピンは半導体である）状態を示す図である。第8図は、本発明の非窒化物III-V族系強磁性化合物薄膜を形成する装置の一例の説明図である。第9図は、V、Crなどの遷移金属をGaAsに混晶させたときの反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE を示す図である。第10図は、GaAsに混晶させる遷移金属の濃度を変えたときの強磁性転移温度の変化を示す図である。第11図は、2種類以上の遷移金属元素を混晶させたときのその割合による強磁性転移温度の変化の状態を説明する図である。第12図は、Crを例としたn型またはp型のドーパントを添加したときの磁性状態の変化を示す説明図である。第13図は、GaAs中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンが金属で下向きスピンは半導体）状態を示す図である。第14図は、GaAs中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンが金属で下向きスピンは半導体）状態を示す図である。第15図は、本発明の窒化物III-V族系強磁性化合物薄膜を形成する装置の一例の説明図である。第16図は、V、Cr、Mnなどの遷移金属をGaNに混晶させたときの反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE を示す図である。第17図は、GaNに混晶させる遷移金属の濃度を変えたときの強磁性転移温度の変化を示す図である。第18図は、2種類以上の遷移金属元素を混晶させたときのその割合による強磁性転移温度の変化の状態を説明する図である。第

- 1 19図は、Crを例としたn型またはp型のドーパントを添加したときの磁性状態の変化を示す説明図である。第20図は、GaN中のVの電子状態密度であり、
ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示す
図である。第21図は、GaN中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリッ
5 ク（上向きスピンが金属で下向きスピンは半導体）状態を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

次に、図面を参照しながら本発明の単結晶強磁性化合物およびその強磁性特性の調整方法について説明する。

- 10 本発明のII-VI族系強磁性化合物は、VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素がII-VI族系化合物のII族元素を置換して混晶を形成している。ここに、II-VI族系化合物とは、ZnまたはCdを含むカルコゲン化合物、具体例としては、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、
CdTeである。この構成にすることにより、前述の遷移金属元素はZnやCd
15 などのII族元素とイオン半径が近く、ZnやCdの50at%程度以上を置換しても閃亜鉛鉱型構造の単結晶を維持すると共に、その透明性を維持しながら、閃亜鉛鉱型強磁性の性質を呈する。

- 前述のように、本発明者らは、II-VI族系化合物を用いて強磁性材料を得るために鋭意検討を重ねた。その結果、VまたはCrの遷移金属元素は、反強磁性を示すMnより3d電子が減少することにより、第2図に、ZnTeにおける反強
20 磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE が示されるように、いずれも、VまたはCrのみを単独で混晶させるだけで強磁性を

1 示すことを見出した。

第2図に示す混晶割合は、ZnTeのZnに対して、5、10、15、20、
25 at%の例であるが、混晶割合としては、数%でも強磁性を示し、また、多く
5 しても結晶性および透明性を害することがなく、1 at%から99 at%、好まし
くは、5 at%~80 at%であれば、十分な強磁性を得やすい。この遷移金属元
素は1種類である必要はなく、後述するように、2種類以上を混晶（合金化）す
ることができる。

このような遷移金属元素を含有するZn化合物の薄膜を成膜するには、例えば、
第1図に概略を示すようなMBE装置を使用することができる。MBE装置を用
10 いて、 1.33×10^{-6} Pa程度の超高真空を維持できるチャンパー1内の基板
ホルダー4に、ZnTe化合物を成長する、例えば、GaNやサファイアなどの
基板5を設置し、ヒータ7により基板5を加熱できるようになっている。

そして、基板ホルダー4に保持される基板5と対向するように、成長する化合
物を構成する元素の材料（ソース源）Znを入れたセル2a、Teを入れたセル
15 2d、V、Crなどの遷移金属元素を入れたセル（1個しか示されていないが、
2種類以上を混晶させる場合は2個以上設けられている）2b、n型ドーパント
のGa、Al、In、Cl、Brなどを入れたセル2c、p型ドーパントのラジ
カルチッ素Nを発生させるRFラジカルセル3aが設けられている。なお、Zn
や遷移金属などの固体原料はこれらの金属の酸化物をセルに入れて加熱して原子
20 状にすることもできる。

なお、固体（単体）を入れるセル2a~2dは、それぞれに加熱装置（図示さ
れていない）が設けられ、加熱により固体ソースを原子状にして蒸発させられる

1 ようになっており、ラジカルセル 3 a は、第 1 図に示されるように、R F（高周波）コイル 8 により活性化させている。

この Z n、遷移金属元素および n 型ドーパント材料としては、純度 9 9 . 9 9 9 9 9 % の固体ソースを原子状にし、また、N⁺または励起状態の N₂ は、N₂ 分子
5 もしくは N₂O を前述のラジカルセルにより活性化して使用する。なお、G a、A l、I n や遷移金属元素は分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

そして、Z n T e を成長させながら、n 型ドーパントの G a、A l、または I n を流量 1.33×10^{-5} Pa で、さらに、p 型ドーパントである原子状 N を
1 0 6.65×10^{-5} Pa で、また、例えば、V または C r の原子状遷移金属元素を 1.33×10^{-5} Pa で、同時に、基板 5 上に流しながら、3 5 0 ~ 7 5 0 °C で成膜することにより、V または C r を混晶させた Z n T e 薄膜 6 を成長させることができる。

以上の説明では、n 型ドーパントや p 型ドーパントをドーピングする例で説明
1 5 しているが、前述の第 2 図および後述する表 1 および表 2 の例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、V または C r のみドーピングした例である。

このようにして、V または C r を混晶させた Z n T e 薄膜は、第 2 図に示されるように、V または C r が、反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE が、それぞれ、 1.6×10^{-3} eV、 1.5×10^{-3} eV
2 0 6 meV と大きく、強磁性を示していることが分かる。

なお、第 2 図のデータは、第一原理計算（原子番号を入力パラメータとしてシミュレーションする）によるデータであり、各遷移金属の濃度依存性を示してあ

1 る。Mn、Fe、Co、Niは反強磁性スピングラスとなる。

この例では、ZnTe化合物に遷移金属元素をドーピングさせたが、ZnTeの
Znの一部がMgやCdなどの他のII族元素と置換したZnTe系化合物でもバ
ンドギャップが可変であることを除けば、ZnTeと同様の構造であり、バンド
5 ギャップの大きさが制御できるので、同様に強磁性の単結晶が得られる。

本発明の強磁性ZnTe系化合物によれば、Znとイオン半径がほぼ同じの遷
移金属元素を混晶させているため、Zn²⁺が遷移金属元素のV²⁺やCr²⁺など
と置換されて、閃亜鉛鉱型構造を維持する。

しかも、VまたはCrは、Mnよりd電子が減少する電子構造になっており、
10 第2図に示されるように、このままの状態が強磁性状態で安定する。しかも、こ
の強磁性ZnTeは、後述する表1および表2にも示されるように、その磁気モー
メントが大きく、例えば、Fe単体（磁気モーメント $2 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($2 \mu\text{B}$))より大きな磁気モーメント $4.01 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($4.01 \mu\text{B}$
(ボーア磁子))のCr含有ZnTe系化合物が得られ、非常に磁性の強い強磁
15 性磁石が得られる。

なお、第6図は、ZnTe中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック
(上向きスピンの金属状態であり、下向きスピンの半導体である)状態を示して
いる。また、第7図は、ZnTe中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリ
ック(上向きスピンの金属状態であり、下向きスピンの半導体である)状態を示
20 している。

次に、VまたはCrの濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べた。前述
の25 at%濃度のものの他に、濃度が5、10、15、20 at%のものを作成

1 し、それぞれの磁気モーメント ($\times 9.247 \text{ J/T}$) および強磁性転移温度 (度 K) を調べた。磁気モーメントおよび強磁性転移温度は SQUID (superconducting quantum interference device ; 超伝導量子干渉素子) による帯磁率の測定から得られたものである。

5 その結果が表 1 および表 2 に示されている。表 1 および表 2 から、混晶割合が大きくなる (濃度が高い) ほど強磁性転移温度が上昇する傾向が見られ、混晶割合にほぼ比例して増加する。この関係を第 3 図に示す。また、スピン間の強磁性的相互作用も濃度の増加に伴って増大する。

(表 1)

10

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	5	3.06	30
Cr	5	4.16	120

(表 2)

15

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	25	3.00	700
Cr	25	4.01	600

20 前述のように、V または Cr は、電子スピン $s = 3/2$ 、 $4/2$ をもつ高スピン状態となり、この表 1 および表 2、ならびに第 3 図からも明らかなように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができることが分かる。なお、強磁性転移温度は、30

1 0度K以上になるようにすることが、実用上好ましい。

さらに、本発明者らは、VまたはCrの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種類以上混晶させることにより、ホールや電子の状態を調整できると共に、それぞれの磁気特性を併せ持たせることができることを見出した。

5 例えば、VやCrの遷移金属と反強磁性のMnを混晶させ、VとMn、CrとMnとを合せて25at%とし、 $\text{Cr}_{0.25-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.75}\text{Te}$ のxを種々変化させた。その結果、第4図に示されるように、強磁性転移温度を大きく変化させることができ、 $x=0.13$ で0度Kとすることができ、 $x=0\sim0.13$ の範囲を選定することにより、所望の強磁性転移温度に設定することができる。

10 また、VとMnを同様に合せて25at%混晶させ、 $\text{V}_{0.25-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.75}\text{Te}$ のxを種々変化させることができる。また、図示されていないが、磁気モーメントについても両者の混合割合に応じた磁気モーメントが得られる。

前述の各例は、VまたはCrの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種類以上ドーピングすることにより、その強磁性特性を変化させたが、n型
15 ドーパントまたはp型ドーパントをドーピングしても、同様にホールまたは電子の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。

この場合、n型ドーパントまたはp型ドーパントは、ZnTeの伝導帯や価電子帯に入り、その近くにある遷移金属元素のd電子に作用するため、必ずしもドーピングされたドーパントがそのまま全て作用することにはならないが、d電子
20 への作用により、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与える。

例えば、n型ドーパントをドーピングすることにより、電子を供給したことになり、VやCrを混晶させながらn型ドーパントをドーピングすることは、前述のVやCr

1 にさらにMnを添加するのと同様の効果が得られ、Crと共にp型ドーパントをドーピングすることは、前述のCrにVを添加するのと同様の効果が得られる。

例えば、n型ドーパントまたはp型ドーパント（電子またはホール）のドーピングによる（反強磁性スピングラス状態の全エネルギー）－（強磁性状態の全エネルギー）＝ ΔE 、の変化が顕著であるCrをZnTeに混晶させた例で、不純物をドーピングしたときの不純物濃度（at%）に対する ΔE の関係を第5図に示す。

10 このように、ホールの導入により強磁性が安定化し、一方、電子ドーピングにより強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。Vなどの遷移金属元素は、元々強磁性を示し、反強磁性スピングラス状態との間でこれほど大きな変化はないが、同様の強磁性状態を変化させることができ、強磁性転移温度を調整することができる。

15 なお、このドーパントによる調整は、前述の遷移金属を混晶する調整と異なり、磁気モーメントそのものはZnTeに混晶させた遷移金属の種類により定まる値を維持する。

20 n型ドーパントとしては、B、Al、In、Ga、ZnもしくはCl、Br、またはHを使用することができ、ドーピングの原料としては、これらのカルコゲン化合物を使用することもできる。また、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。例えば、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にドーピングすれば、前述の混晶割合の1～10%程度に相当する。

また、p型ドーパントとしては、前述のように N^+ または励起状態の N_2 である原子状Nを用いることができる。この場合、p型ドーパントはドーピングしにく

1 いが、n型ドーパントを同時に僅かにドーピングすることにより、p型濃度を大きくすることができる。

5 本発明者らは、さらに鋭意検討を重ねた結果、II-VI族系化合物に混晶させる遷移金属がVかCrかにより、その透過する最小の波長が異なり、VまたはCrの少なくとも1種とその他の遷移金属元素を1種類以上混晶することにより、光の透過特性である透過率や屈折率はあまり変わらないものの透過する光の最小波長を調整することができ、所望の波長以下の光をカットする光フィルタを形成することができることを見出した。

すなわち、所望の波長の光を透過させる強磁性のII-VI族系化合物が得られる。

10 VまたはCrを25at%ZnTeに混晶させたときの透過する光の最小波長は表3に示す通りになった。

(表3)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	最小波長 (nm)
ZnTe : V	25	495
ZnTe : Cr	25	562

15 すなわち、この例によれば、所望の波長の光に対して、透明な強磁性磁石を得ることができる。

20 また、本発明の非窒化物III-V族系強磁性化合物は、VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がIII-V族系化合物のIII族元素を置換して混晶を形成している。ここに、非窒化物III-V族系化合物とは、GaまたはInを含む砒素化合物またはリン化合物、具体例としては、GaAs、InAs、

1 GaP、InPである。この構成にすることにより、前述の遷移金属元素はGa
やInなどのⅢ族元素とイオン半径が近く、GaやInの25at%程度以上を置
換しても閃亜鉛鉱型構造の単結晶を維持すると共に、赤色から遠赤外の光に対し
ての透明性を維持しながら、閃亜鉛鉱型強磁性の性質を呈する。

5 前記の遷移金属元素、およびTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、ま
たはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素が含有されることに
より、その金属元素のd電子の状態がそれぞれ異なり、ホールまたは電子をドー
プするよりも直接的に強磁性特性が変化し、強磁性転移温度などの強磁性特性を
調整することができる。

10 前述のように、本発明者らは、Ⅲ－Ⅴ族系化合物を用いて強磁性材料を得るた
めに鋭意検討を重ねた。その結果、VまたはCrの遷移金属元素は、反強磁性を
示すFeより3d電子が減少することにより、第9図に、GaAsにおける反強
磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE が示
されるように、いずれも、VまたはCrのみを単独で混晶させるだけで強磁性を
15 示すことを見出した。

第9図に示す混晶割合は、GaAsのGaに対して、5、10、15、20、2
5at%の例であるが、混晶割合としては、数%でも強磁性を示し、また、多くし
ても結晶性および透明性を害することがなく、1at%から100at%、好ましくは
5at%～25at%であれば、十分な強磁性を得やすい。この遷移金属元素は1種
20 類である必要はなく、後述するように2種類以上を混晶（合金化）することがで
きる。

このような遷移金属元素を含有するGaAs化合物の薄膜を成膜するためには、

1 1 例えば、第8図に概略を示すようなMBE装置を使用することができる。MBE装置を用いて、 1.33×10^{-6} Pa程度の超高真空を維持できるチャンパー1内の基板ホルダー4に、GaAs化合物を成長する基板、例えば、サファイアなどの基板5を設置し、ヒータ7により基板5を加熱できるようになっている。

5 10 5 そして、基板ホルダー4に保持される基板5と対向するように、成長する化合物を構成する元素の材料（ソース源）Gaを入れたセル2a、V、Crなどの遷移金属元素を入れたセル（1個しか示されていないが、2種類以上を混晶させる場合は2個以上設けられている）2b、n型ドーパントのSnを入れたセル2c、n型ドーパントのラジカル酸素Oを発生させるRFラジカルセル3a、p型ドーパントであるZnを入れたセル2dが設けられている。なお、GaやInや遷移金属などの固体原料はこれらの金属の酸化物をセルに入れて加熱して原子状にすることもできる。

15 20 このGa、In、遷移金属元素およびn型ドーパント材料としては、純度99.99999%の固体ソースを原子状にし、また、 O^+ または励起状態の O_2 は、 O_2 分子を前述のラジカルセルにより活性化して使用する。なお、Snや遷移金属元素は分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 11065 11070 11075 11080 11085 11090 11095 11100 11105 11110 11115 11120 11125 11130 11135 11140 11145 11150 11155 11160 11165 11170 11175 11180 11185 11190 11195 11200 11205 11210 11215 11220 11225 11230 11235 11240 11245 11250 11255 11260 11265 11270 11275 11280 11285 11290 11295 11300 11305 11310 11315 11320 11325 11330 11335 11340 11345 11350 11355 11360 11365 11370 11375 11380 11385 11390 11395 11400 11405 11410 11415 11420 11425 11430 11435 11440 11445 11450 11455 11460 11465 11470 11475 11480 11485 11490 11495 11500 11505 11510 11515 11520 11525 11530 11535 11540 11545 11550 11555 11560 11565 11570 11575 11580 11585 11590 11595 11600 11605 11610 11615 11620 11625 11630 11635 11640 11645 11650 11655 11660 11665 11670 11675 116

1 以上の説明では、n型ドーパントやp型ドーパントをドーピングする例で説明しているが、前述の第9図および後述する表4および表5の例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、VまたはCrのみをドーピングした例である。

5 このようにして、VまたはCrを混晶させたGaAs薄膜は、第9図に示されるように、VまたはCrが、反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE が、それぞれ、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ eV}$ 、 $2.1 \times 10^{-3} \text{ eV}$ と大きく、強磁性を示していることが分かる。

10 なお、第9図のデータは、第一原理計算（原子番号を入力パラメータとしてシミュレーションする）によるデータであり、各遷移金属の濃度依存性を示している。Fe、Co、Niは反強磁性スピングラスとなる。

この例では、GaAs化合物に遷移金属元素をドーブさせたが、GaAsのGaの一部がInやBなどの他のIII族元素と置換したGaAs系化合物でも、GaAsと同様の構造であり、バンドギャップが異なるのみであり、同じように強磁性の単結晶が得られる。

15 本発明の強磁性GaAs系化合物によれば、Gaとイオン半径がほぼ同じの遷移金属元素を混晶させているため、 Ga^{3+} が遷移金属元素の V^{2+} や Cr^{2+} などと置換されて、閃亜鉛鉱型構造を維持する。

20 しかも、VまたはCrは、Mnよりd電子が減少する電子構造になっており、第9図に示されるように、このままの状態が強磁性状態で安定する。しかも、この強磁性GaAsは、後述する表4および表5にも示されるように、その磁気モーメントが大きく、 $3.00 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($3.00 \mu\text{B}$ (ボーア磁子))の磁気モーメントを持つCr含有GaAs系化合物が得られ、非常に磁性

1 の強い強磁性磁石が得られる。

5 なお、第13図は、GaAs中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。また、第14図は、GaAs中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンが金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。

次に、VまたはCrの濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べた。前述の25at%濃度の遷移金属元素を含有させたものの他に、濃度が5、10、15、20at%のものを作製し、それぞれの磁気モーメント（ $\times 9.247 \text{ J/T}$ ）および強磁性転移温度（度K）を調べた。磁気モーメントおよび強磁性転移温度はSQUID（superconducting quantum interference device；超伝導量子干渉素子）による帯磁率の測定から得られたものである。

10 その結果が表4および表5に示されている。表4および表5から、混晶割合が大きくなる（濃度が高い）ほど強磁性転移温度が上昇する傾向が見られ、混晶割合にほぼ比例して増加する。この関係を第10図に示す。また、スピン間の強磁性的相互作用も遷移金属元素濃度の増加に伴って増大する。

（表4）

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	5	2.00	35
Cr	5	3.03	80

1 (表5)

遷移金属の 種類	遷移金属の 濃度 (at%)	磁気モーメン ト (μ_B)	強磁性転移 温度 (度 K)
V	25	2.00	420
Cr	25	3.00	720

5

前述のように、VまたはCrは、電子スピン $s = 1, 3/2, 2$ をもつ高スピン状態となり、この表4および表5、ならびに第10図からも明らかなように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができることが分かる。なお、強磁性転移温度は、300度K以上になるようにすることが、実用上好ましい。

10

さらに、本発明者らは、VまたはCrの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種以上混晶させることにより、ホールや電子の状態を調整できると共に、それぞれの磁気特性を併せもたせることができることを見出した。

15

例えば、VまたはCrとその他の反強磁性のFeを混晶させ、VとFe、CrとFeを合わせて25at%とし、 $V_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}As$ のxを種々変化させた。その結果、第11図に示されるように、強磁性転移温度を大きく変化させることができ、 $x = 0.12$ で0度Kとすることができ、 $x = 0 \sim 0.12$ の範囲を選定することにより、所望の強磁性転移温度に設定することができる。

20

また、CrとFeを同様に合わせて25at%混晶させ、 $Cr_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}As$ のxを種々変化させることができる。また、図示されていないが、磁気モーメントについても両者の混合割合に応じた磁気モーメントが得られる。

前述の各例は、VまたはCrの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属

1 元素を1種以上ドーピングすることにより、その強磁性特性を変化させたが、n型ドーパントまたはp型ドーパントをドーピングしても、同様にホールまたは電子の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。

5 この場合、n型ドーパントまたはp型ドーパントは、GaAsの伝導帯や価電子帯に入り、その近くにある遷移金属元素のd電子に作用するため、必ずしもドーピングされたドーパントがそのまま全て作用することにはならないが、d電子に作用することにより、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与える。

10 例えば、n型ドーパントをドーピングすることにより、電子を供給したことになり、VやCrを混晶させながらn型ドーパントをドーピングすることは、前述のVやCrにさらにFeを添加するのと同様の効果が得られ、Crと共にp型ドーパントをドーピングすることは、前述のCrにVを添加するのと同様の効果が得られる。

15 例えば、n型ドーパントまたはp型ドーパント（電子またはホール）のドーピングによる（反強磁性スピングラス状態の全エネルギー）－（強磁性状態の全エネルギー）＝ ΔE 、の変化が顕著であるCrをGaAsに混晶させた例で、不純物をドーピングしたときの不純物濃度（at%）に対する ΔE の関係を第12図に示す。

20 このように、ホールの導入により強磁性が安定化し、一方、電子ドーピングにより強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。Vなどの遷移金属元素は、元々強磁性を示し、反強磁性スピングラス状態との間でこれほど大きな変化はないが、同様の強磁性状態を変化させることができ、強磁性転移温度を調整することができる。

1 なお、このドーパントによる調整は、前述の遷移金属を混晶する調整と異なり、
磁気モーメントそのものはGaAsに混晶させた遷移金属の種類により定まる値
を維持する。

5 n型ドーパントとしては、Sn、Se、S、TeもしくはHを使用することが
でき、ドーピングの原料としては、これらの酸化物を使用することもできる。ま
た、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。例え
ば、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にドーブすれば、前述の混晶割合の1～10%
程度に相当する。

10 また、p型ドーパントとしては、前述のように原子状Znを用いることができ
る。この場合、p型ドーパントはドーピングしにくい、n型ドーパントを同時
に僅かにドーピングすることにより、p型濃度を大きくすることができる。

15 本発明者らは、さらに鋭意検討を重ねた結果、非窒化物III-V族系化合物に混
晶させる遷移金属がVかCrかにより、その透過する最小の波長が異なり、Vま
たはCrの少なくとも1種とその他の遷移金属元素を1種類以上混晶することに
より、光の透過特性である透過率や屈折率はあまり変わらないものの透過する光
の最小波長を調整することができ、所望の波長以下の光をカットする光フィルタ
を形成することができることを見出した。

20 すなわち、所望の波長の光を透過させるIII-V族系強磁性化合物が得られる。
VまたはCrを25at%GaAsに混晶させたときの透過する光の最小波長は表
6に示す通りになった。

1 (表 6)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	最小波長 (nm)
GaAs : V	25	700
GaAs: Cr	25	650

5

すなわち、この例によれば、所望の波長の光に対して、透明な強磁性磁石を得ることができる。

さらに、本発明の窒化物Ⅲ－Ⅴ族系強磁性化合物は、V、Cr、またはMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がⅢ－Ⅴ族系化合物のⅢ族元素を置換して混晶を形成している。ここに、窒化物Ⅲ－Ⅴ族系化合物とは、Ga、Al、In、またはBを含む窒化物、具体例としては、GaN、AlN、InN、BNである。この構成にすることにより、前述の遷移金属元素はGa、AlやInなどのⅢ族元素とイオン半径が比較的近く、非平衡結晶成長法により低温で25 at%位まで置換してもウルツァイト型構造の単結晶を維持すると共に、その透明性を維持しながら、ウルツァイト型構造で強磁性の性質を呈する。

前記の遷移金属元素、およびTi、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素が含有されることにより、その金属元素のd電子の状態がそれぞれ異なり、ホールまたは電子をドーピングするよりも直接的に強磁性特性が変化し、強磁性転移温度などの強磁性特性を調整することができる。

前述のように、本発明者らは、窒化物Ⅲ－Ⅴ族系化合物を用いて強磁性材料を得るために鋭意検討を重ねた。その結果、V、Cr、またはMnの遷移金属元素

1 は、反強磁性スピングラス状態を示すFeより3d電子が減少することにより、
第16図に、GaNにおける反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性
状態の全エネルギーとの差 ΔE が示されるように、いずれも、V、Cr、または
Mnのみを単独で混晶させるだけで強磁性を示すことを見出した。

5 第16図に示す混晶割合は、GaNのGaに対して、5、10、15、20、
25at%の例であるが、混晶割合としては、数%でも強磁性を示し、また、多く
しても結晶性および透明性を害することがなく、1at%から100at%、好まし
くは5at%~25at%であれば、十分な強磁性を得やすい。この遷移金属元素は
1種類である必要はなく、後述するように2種類以上を混晶（合金化）すること
10 ができる。

このような遷移金属元素を含有するGaN化合物の薄膜を成膜するためには、
例えば、第15図に概略を示すようなMBE装置を使用することができる。MB
E装置を用いて、 1.33×10^{-6} Pa程度の超高真空を維持できるチャンパー
1内の基板ホルダー4に、GaN化合物を成長する基板、例えば、SiCやサファ
15 イアなどの基板5を設置し、ヒータ7により基板5を加熱できるようになってい
る。

そして、基板ホルダー4に保持される基板5と対向するように、成長する化合
物を構成する元素の材料（ソース源）Gaを入れたセル2a、V、Cr、Mnな
どの遷移金属元素を入れたセル（1個しか示されていないが、2種類以上を混晶
20 させる場合は2個以上設けられている）2b、n型ドーパントのSi、GeやO
などを入れたセル2c、p型ドーパントのMg、BeやCを入れたセル2d、ラ
ジカルチッ素Nを発生させるRFラジカルセル3aが設けられている。なお、

1 Ga や遷移金属などの固体原料はこれらの金属の窒化物をセルに入れて加熱して原子状にすることもできる。

このGa、遷移金属元素およびn型ドーパント材料としては、純度99.99
99.9%の固体ソースを原子状にし、また、 N^+ または励起状態の N_2 は、 N_2 分子
5 もしくは NH_3 を前述のラジカルセルにより活性化して使用する。なお、Gaや遷移金属元素は分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

そして、GaNを成長させながら、n型ドーパントのSiやOを流量 1.33×10^{-5} Paで、さらに、p型ドーパントである原子状Mg、BeやCを
10 5×10^{-5} Paで、また、例えば、V、Cr、またはMnの原子状遷移金属元素を 1.33×10^{-5} Paで、同時に、基板5上に流しながら、 $350 \sim 800^\circ\text{C}$ で成膜することにより、V、Cr、またはMnを混晶させたGaN薄膜6を成長させることができる。

以上の説明では、n型ドーパントやp型ドーパントをドーピングする例で説明
15 しているが、前述の第16図および後述する表7および表8の例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、V、CrまたはMnのみをドーピングした例である。

このようにして、V、Cr、またはMnを混晶させたGaN薄膜は、第16図に示されるように、V、Cr、またはMnが、反強磁性スピングラス状態の全エ
20 ネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE が、それぞれ、 $2.04 \times 13.6 \text{ meV}$ 、 $2.57 \times 13.6 \text{ meV}$ 、 $0.55 \times 13.6 \text{ meV}$ と大きく、強磁性を示していることが分かる。

1 なお、第16図のデータは、第一原理計算（原子番号を入力パラメータとして
シミュレーションする）によるデータであり、各遷移金属の濃度依存性を示して
ある。Fe、Co、Niは反強磁性スピングラスとなる。

5 この例では、GaN化合物に遷移金属元素をドーブしたが、GaNのGaの一
部がAlやBなどの他のIII族元素と置換したIII-V族系化合物では、バンドギャ
ップの大きさが制御でき、しかも、GaNと同様の構造であり、バンドギャップ
が異なるのみであるので同じように強磁性の単結晶が得られる。

10 本発明の強磁性GaN系化合物によれば、Gaとイオン半径がほぼ同じの遷移
金属元素を混晶させているため、Ga³⁺が遷移金属元素のV²⁺、Cr²⁺やMn²⁺
2+などと置換されて、ウルツァイト型構造を維持する。

15 しかも、V、Cr、またはMnは、ホールが増加する電子構造になっており、第
16図に示されるように、このままの状態が強磁性状態で安定する。しかも、こ
の強磁性GaNは、後述する表7および表8にも示されるように、その磁気モー
メントが大きく、 $2.94 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($2.94 \mu\text{B}$ (ボーア磁子)) の
20 磁気モーメントを持つCr含有GaN系化合物が得られ、非常に磁性の強い強磁
性磁石が得られる。

20 なお、第20図は、GaN中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック
（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。また、第
21図は、GaN中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きス
ピンが金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。

20 次に、V、Cr、またはMnの濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べ
た。前述の25at%濃度の遷移金属元素を含有させたものの他に濃度が5、10、

1 15、20at%のものを作製し、それぞれの磁気モーメント ($\times 9.247 \text{ J/T}$) および強磁性転移温度 (度K) を調べた。磁気モーメントおよび強磁性転移温度はSQUID (superconducting quantum interference device ;超伝導量子干渉素子) による帯磁率の測定から得られたものである。

5 その結果が表7および表8に示されている。表7および表8から、混晶割合が大きくなる (濃度が高い) ほど強磁性転移温度が上昇する傾向が見られ、混晶割合にほぼ比例して増加する。この関係を第17図に示す。また、スピン間の強磁性的相互作用も遷移金属元素濃度の増加に伴って増大することが分かる。

(表7)

10

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	5	1.05	90
Cr	5	2.85	160
Mn	5	4.00	110

15

(表8)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	25	1.88	690
Cr	25	2.94	860
Mn	25	3.96	-280 (反強磁性)

20

前述のように、V、Cr、またはMnは、電子スピン $s=1$ 、 $3/2$ 、 2 をもつ高スピン状態となり、この表7および表8、ならびに第17図からも明らかな

1 ように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができることが分かる。なお、強磁性転移温度は、300度K以上になるようにすることが、実用上好ましい。

さらに、本発明者らは、V、Cr、またはMnの少なくとも1種とその他の反
5 強磁性の遷移金属元素を1種以上混晶させることにより、ホールや電子の状態を調整できると共に、それぞれの磁気特性を併せもたせることができることを見出した。例えば、V、CrやMnとその他の反強磁性のFeを混晶させ、VとFe、CrとFe、MnとFeを合わせて25at%とし、 $V_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ のxを種々変化させた。その結果、第18図に示されるように、強磁性転移温度
10 を大きく変化させることができ、 $x=0.12$ で0度Kとすることができ、 $x=0\sim0.12$ の範囲を選定することにより、所望の強磁性転移温度に設定することができる。

また、CrやMnとFeを同様に合わせて25at%混晶させ、 $Cr_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ や $Mn_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ のxを種々変化させることが
15 できる。また、図示されていないが、磁気モーメントについても両者の混合割合に応じた磁気モーメントが得られる。

前述の各例は、V、Cr、またはMnの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種以上ドーピングすることにより、その強磁性特性を変化させたが、n型ドーパントまたはp型ドーパントをドーピングしても、同様にホールまたは電子
20 の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。

この場合、n型ドーパントまたはp型ドーパントは、GaNの伝導帯や価電子帯に入り、その近くにある遷移金属元素のd電子に作用するため、必ずしもドー

1 ピングされたドーパントがそのまま全て作用することにはならないが、d 電子に作用することにより、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与える。

 例えば、n 型ドーパントをドーピングすることにより、電子を供給したことになり、
5 V、Cr や Mn を混晶させながら n 型ドーパントをドーピングすることは、前述の V、Cr や Mn にさらに Fe を添加するのと同様の効果が得られ、Mn と共に p 型ドーパントをドーピングすることは、前述の Mn に Cr を添加するのと同様の効果が得られる。

 例えば、n 型ドーパントまたは p 型ドーパント（電子またはホール）のドーピングによる（反強磁性スピングラス状態の全エネルギー）－（強磁性状態の全エネルギー）＝ ΔE 、の変化が顕著である Cr を GaN に混晶させた例で、不純物をドーピングしたときの不純物濃度（at%）に対する ΔE の関係を第 19 図に示す。

 このように、ホールの導入により強磁性が安定化し、一方、電子ドーピングにより
15 強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。V、Mn などの遷移金属元素は、元々強磁性を示し、反強磁性スピングラス状態との間でそれほど大きな変化はないが、同様の強磁性状態を変化させることができ、強磁性転移温度を調整することができる。

 なお、このドーパントによる調整は、前述の遷移金属を混晶する調整と異なり、
20 磁気モーメントそのものは GaN に混晶させた遷移金属の種類により定まる値を維持する。

 n 型ドーパントとしては、Si、Ge もしくは O を使用することができ、ドー

1 ピングの原料としては、これらの窒化物を使用することもできる。また、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。例えば、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にドーピングすれば、前述の混晶割合の1～10%程度に相当する。

5 また、p型ドーパントとしては、前述のようにMg、Be、またはCを用いることができる。この場合、p型ドーパントはドーピングしにくい、n型ドーパントを同時に僅かにドーピングすることにより、p型濃度を大きくすることができる。

10 本発明者らは、さらに、窒化物III-V族系化合物に混晶させる遷移金属がVかCrかMnかにより、その透過する最小の波長が異なり、V、Cr、またはMnの少なくとも1種とその他の遷移金属元素を1種類以上混晶することにより、その透過する光の最小波長を調整することができ、所望の波長以下の光をカットする光フィルタを形成することができることを見出した。

15 すなわち、所望の波長の光を透過させる窒化物III-V族系強磁性化合物が得られる。V、Cr、またはMnを25at%GaNに混晶させたときの透過する光の最小波長は表9に示す通りになった。

(表9)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	最小波長 (nm)
GaN : V	25	400
GaN : Cr	25	390
GaN : Mn	25	380

1 すなわち、この例によれば、所望の波長の光に対して、透明な強磁性磁石を得ることができる。

 以上のように、本発明によれば混晶される金属元素自身などにより導入されたホールまたは電子の運動エネルギーによって、全エネルギーを変化させることが
5 でき、その全エネルギーを低下させるように導入するホールまたは電子を調整しているため、強磁性状態を安定化させることができる。

 また、導入されるホールまたは電子によって金属原子間の磁氣的相互作用の大きさおよび符号が変化し、そのホールまたは電子によってこれらを制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

10 前述の例では、II-VI族またはIII-V族系化合物の薄膜を成膜する方法として、MBE（分子線エピタキシー）装置を用いたが、MOCVD（有機金属化学気相成長）装置でも同様に成膜することができる。この場合、Zn、Cd、Ga、In、Alや遷移金属などの金属材料は、例えば、ジメチル亜鉛、ジメチルガリウム、ジメチルインジウム、ジメチルアルミニウムなどの有機金属化合物として、
15 MOCVD装置内に導入する。このようなMBE法やMOCVD法などを用いれば、非平衡状態で成膜することができ、所望の濃度で遷移金属元素などをドーピングすることができる。

 成膜の成長法としては、これらの方法に限らず、Zn硫化物（セレン化物）固体、遷移金属元素金属または硫化物（セレン化物）の固体、または、Ga、In
20 固体、遷移金属元素金属または化合物の固体、Ga窒化物固体、Al窒化物固体をターゲットとし、活性化したドーパントを基板上に吹きつけながら成膜するレーザーアブレーション法でも薄膜を成膜することができる。

- 1 さらに、遷移金属元素やそのカルコゲン化合物を原料としてドーブする場合、
ラジオ波、レーザ、X線、または電子線によって電子励起して原子状にするEC
Rプラズマを用いることもできる。n型ドーパントやp型ドーパントでも同様に
ECRプラズマを用いることができる。このようなECRプラズマを用いること
5 により、原子状にして高濃度までドーブすることができるというメリットがある。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、II-VI族または非窒化物III-V族系化合物にVまたはCrの
少なくとも1種を含有させるだけで、または、窒化物III-V族系化合物にV、C
10 r、またはMnの少なくとも1種を含有させるだけで強磁性単結晶が得られるた
め、すでに実現しているn型およびp型の透明電極として使用されているZnO
や透明伝導酸化物(TCO)、光ファイバと組み合わせることにより、量子コン
ピュータや大容量光磁気記録、また、可視光から紫外領域に亘る光エレクトロニ
クス材料として、高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

15

20

1

請 求 の 範 囲

5

1. ZnTe、ZnSe、ZnS、CdTe、CdSe、またはCdSからなる群から選ばれるII-VI族またはGaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれるIII-V族系化合物において、VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がII族またはIII族元素を置換して混晶を形成してなることを特徴とするII-VI族またはIII-V族系単結晶強磁性化合物。

10

2. さらに、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属が混晶を形成してなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の単結晶強磁性化合物。

3. GaN、AlN、InN、またはBNからなる群から選ばれるIII-V族系化合物において、V、Cr、またはMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がIII族元素を置換して混晶を形成してなることを特徴とするIII-V族系単結晶強磁性化合物。

15

4. さらに、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属が混晶を形成してなることを特徴とする請求の範囲第3項記載の単結晶強磁性化合物。

20

5. n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされてなることを特徴とする請求の範囲第1項ないし4のいずれかに記載の単結晶強磁性化合物。

6. ZnTe、ZnSe、ZnS、CdTe、CdSe、またはCdSからなる群から選ばれるII-VI族、または、GaAs、InAs、InP、またはGaP

1 からなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物に、

(1) VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、

(2) 前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属

5 素、または、

(3) 前記(1)または(2)の遷移金属元素と、n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方のいずれかを添加し、前記(1)、(2)、または

(3)の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および／または強磁性転移温度を調整することを特徴とするⅡ－Ⅵ族またはⅢ－Ⅴ族系単結晶強磁性化合物の強

10 磁性特性の調整方法。

7. ZnTe、ZnSe、ZnS、CdTe、CdSe、またはCdSからなる群から選ばれるⅡ－Ⅵ族、または、GaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物に、

(1) VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、

15 (2) 前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、のいずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および／または強磁性転移温度を調整することを特徴とするⅡ－Ⅵ族またはⅢ－Ⅴ族系単結晶強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

20 8. GaN、AlN、InN、またはBNからなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物に、

(1) V、Cr、またはMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属

1 元素、

(2) 前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、または、

5 (3) 前記(1)または(2)の遷移金属元素と、n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方のいずれかを添加し、前記(1)、(2)、または(3)の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整することを特徴とするIII-V族系単結晶強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

10 9. GaN、AlN、InN、またはBNからなる群から選ばれるIII-V族系化合物に、

(1) V、Cr、またはMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、

(2) 前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素のい

15 ずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整することを特徴とするIII-V族系単結晶強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

10. 前記(2)の遷移金属元素を混晶させ、強磁性のエネルギー状態を調整するとともに、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子による運動エネ

20 ルギーによって全エネルギーを低下させることにより強磁性状態を安定化させることを特徴とする請求の範囲第6項ないし9のいずれかに記載の単結晶強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

1 1 1. 前記(2)の遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御することにより強磁性状態を安定化させることを特徴とする請求の範囲第6項ないし9のいずれかに記載の単結晶強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

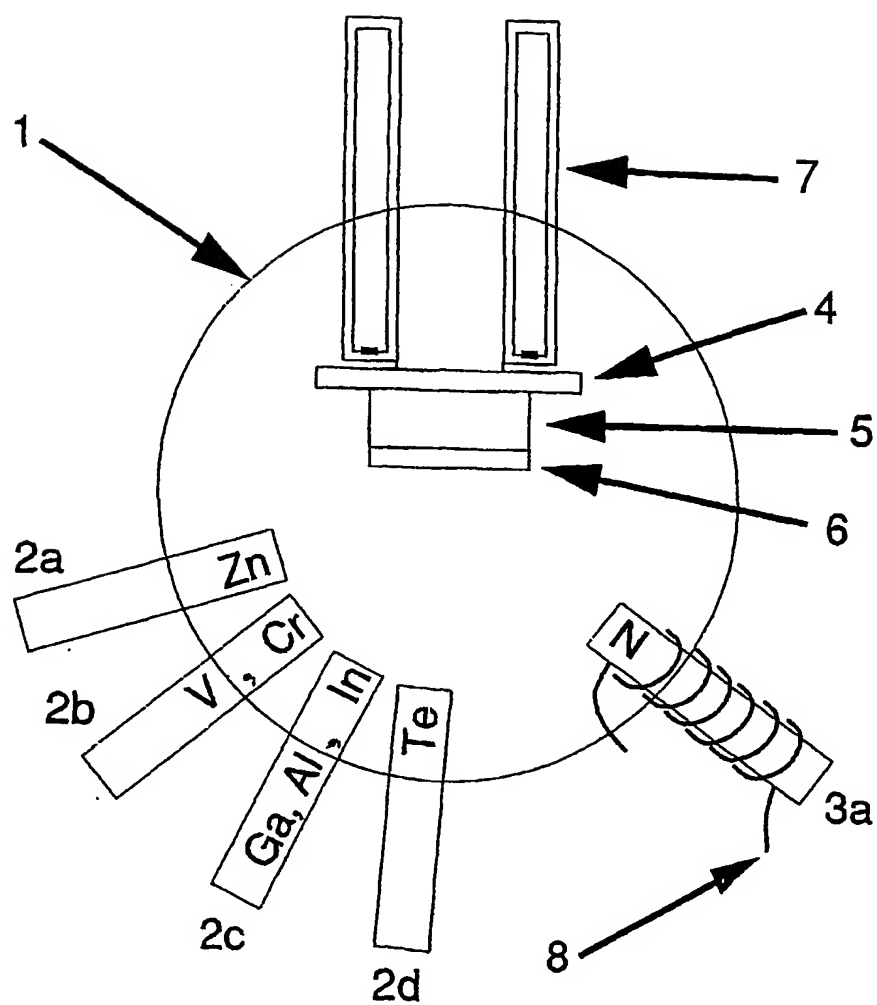
5 1 2. 前記(2)の遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御するとともに、該金属元素の混晶による光の透過特性を制御することにより所望の光フィルタ特性を有する化合物とすることを特徴とする請求の範囲第6項ないし9のいずれかに記載の単結晶強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

1 0

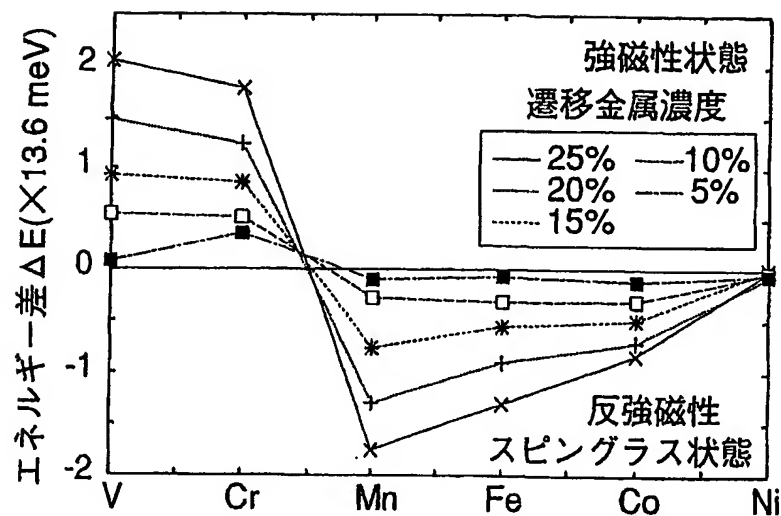
1 5

2 0

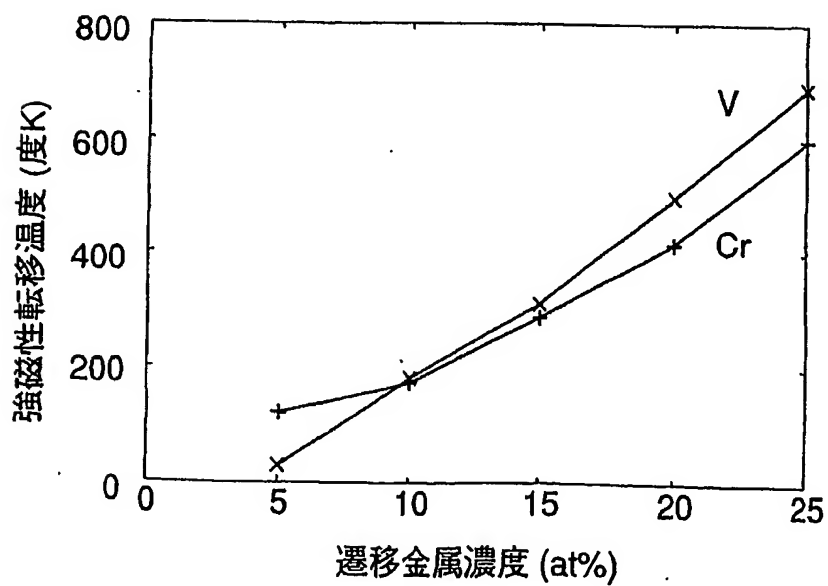
第1図



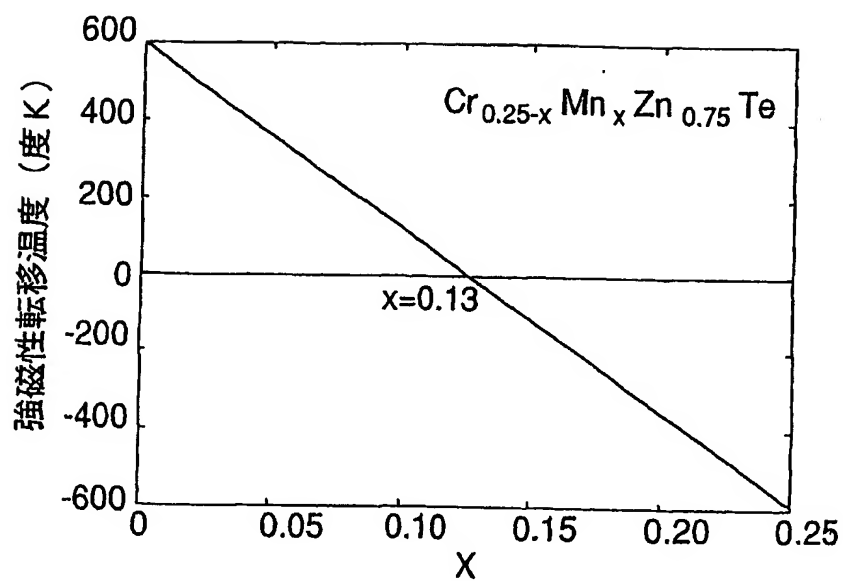
第2図



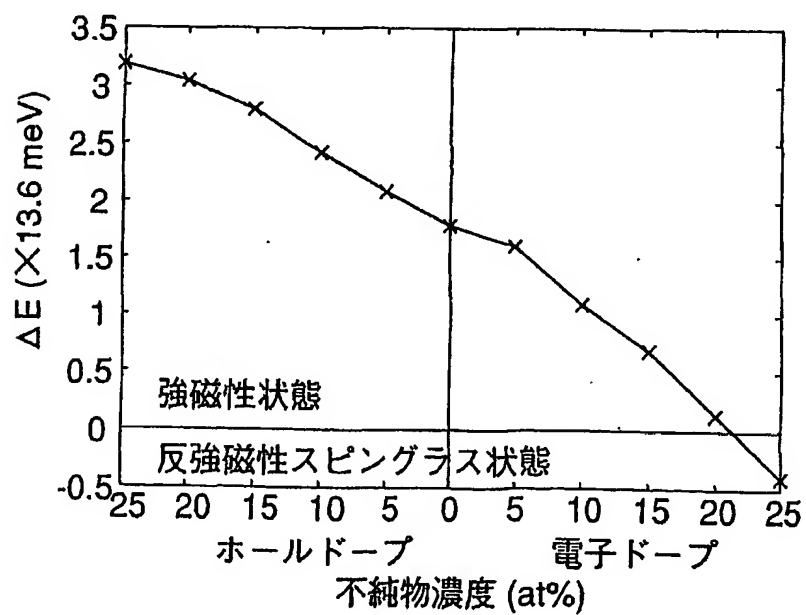
第3図



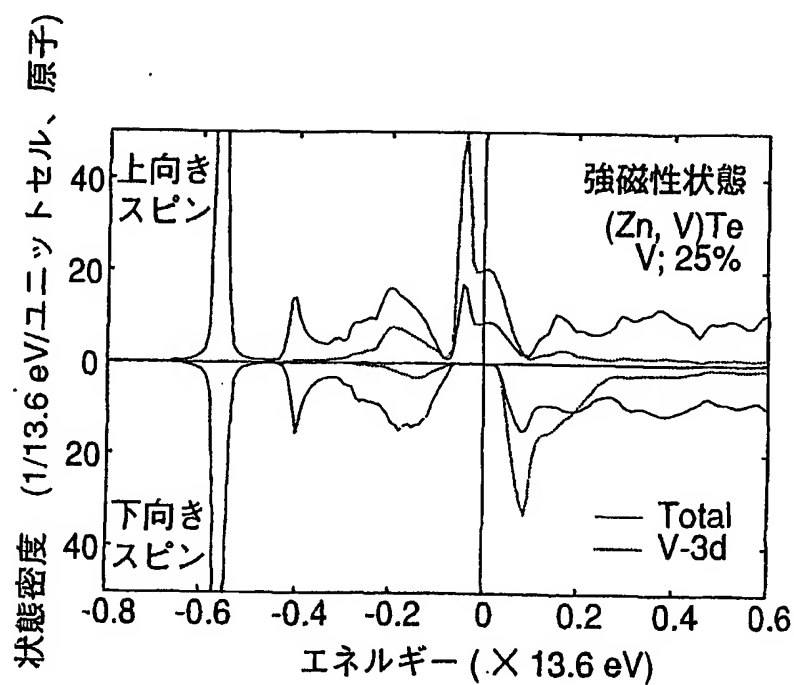
第4図



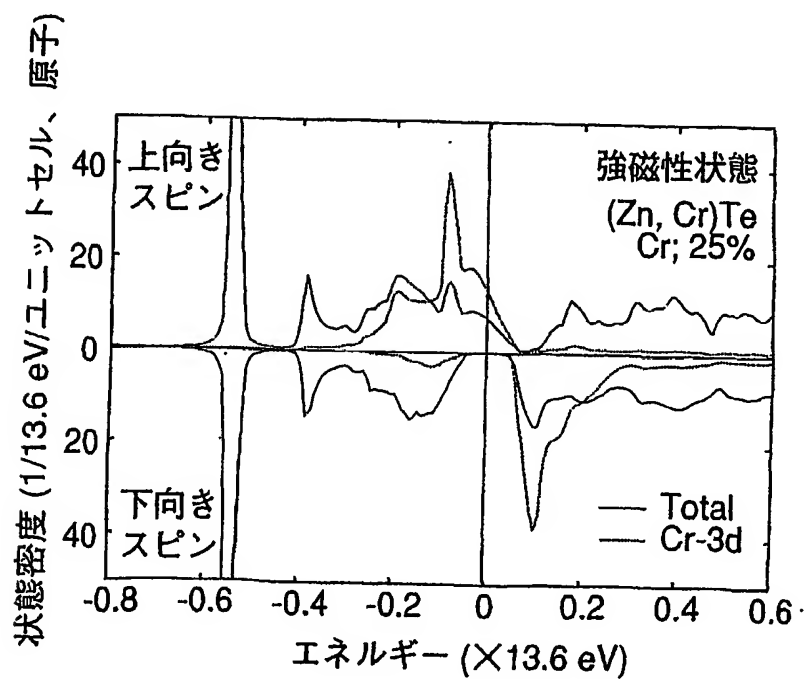
第5図



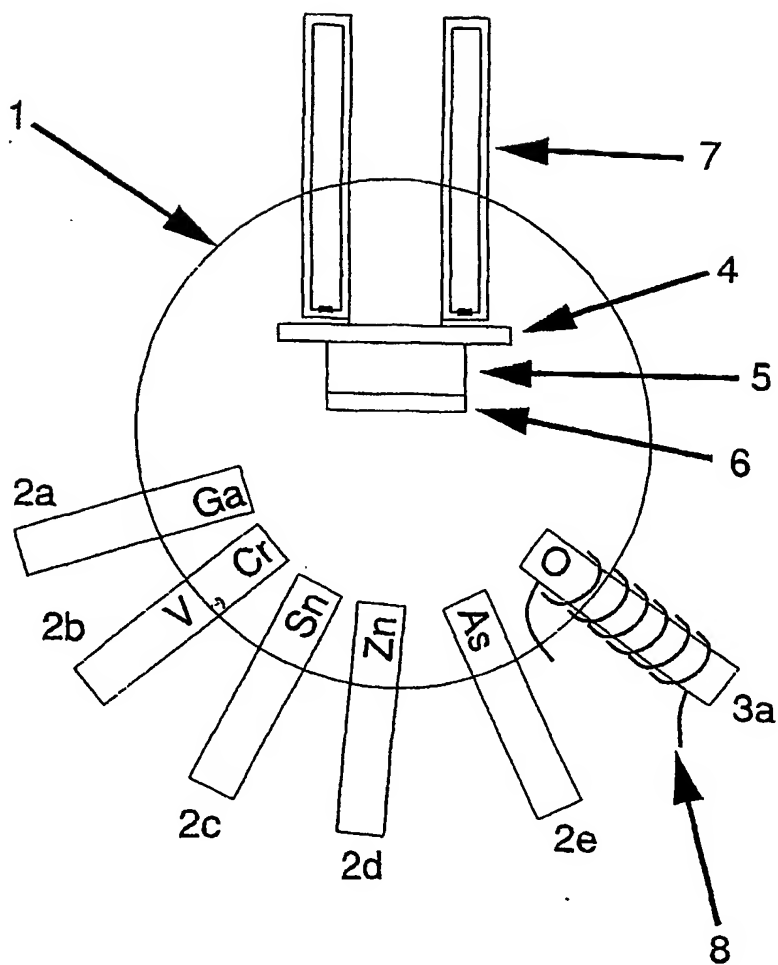
第6図



第7図

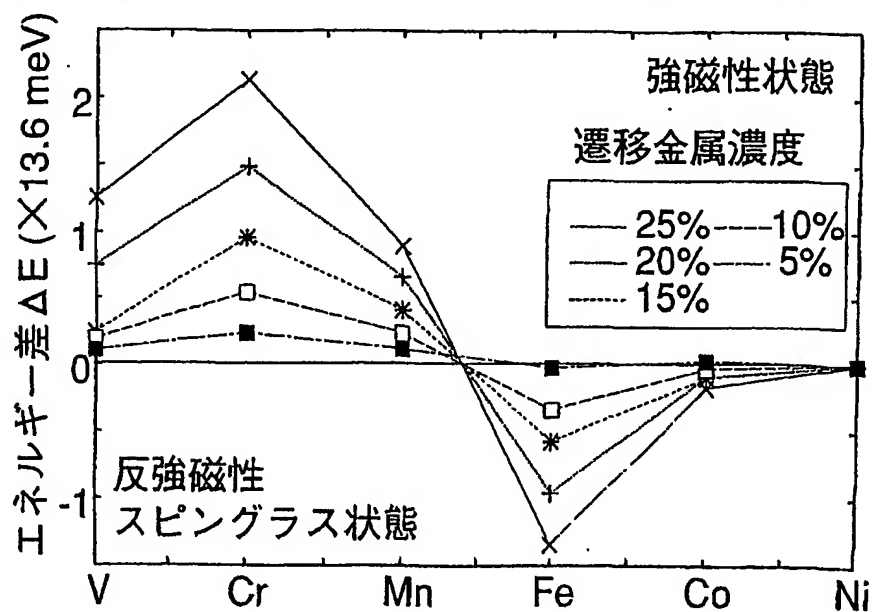


第8図

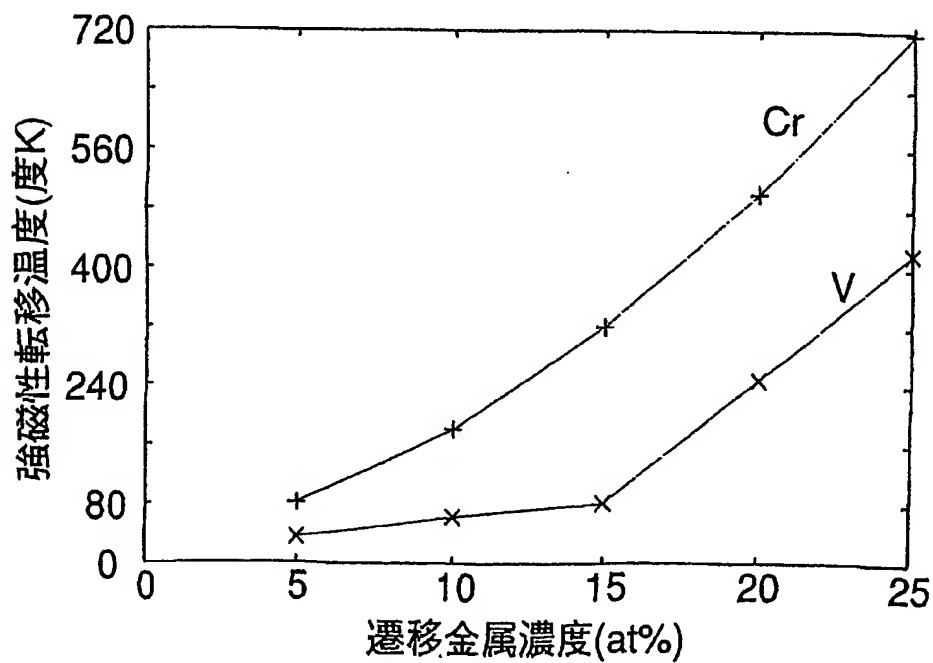


第9図

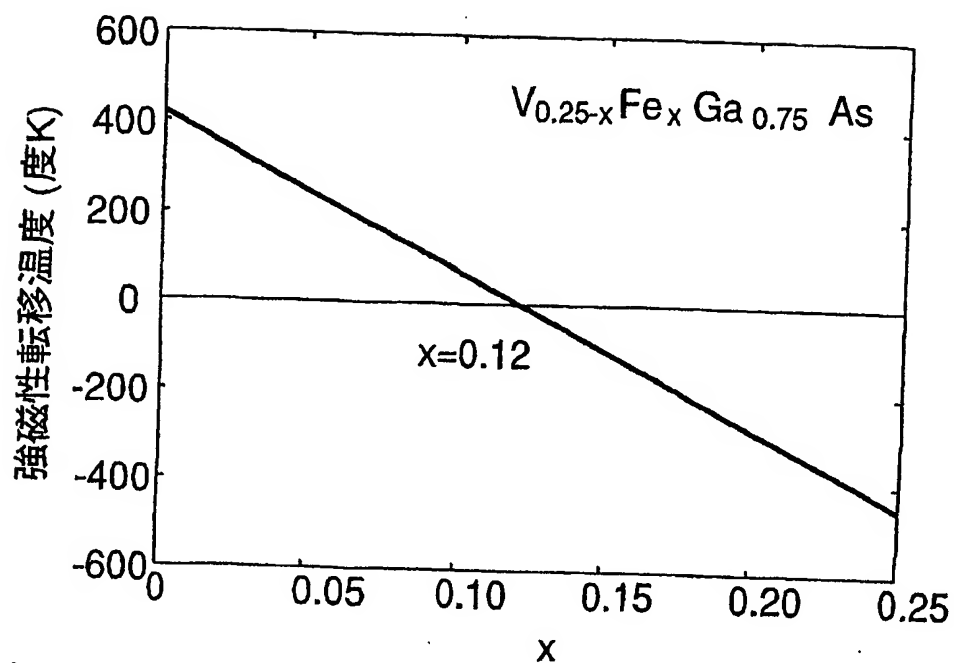
遷移金属をドーブしたGaAsにおける強磁性状態の安定性



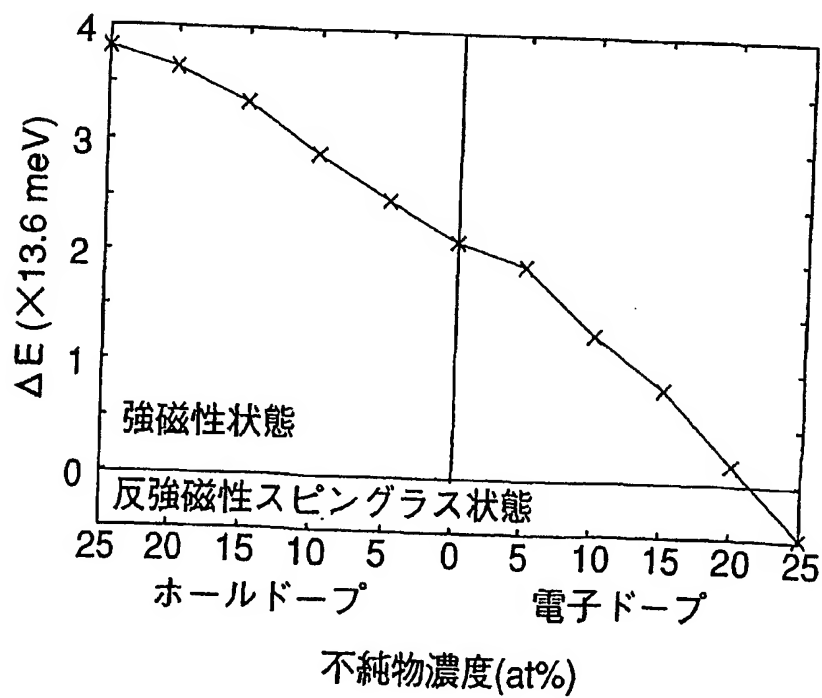
第10図



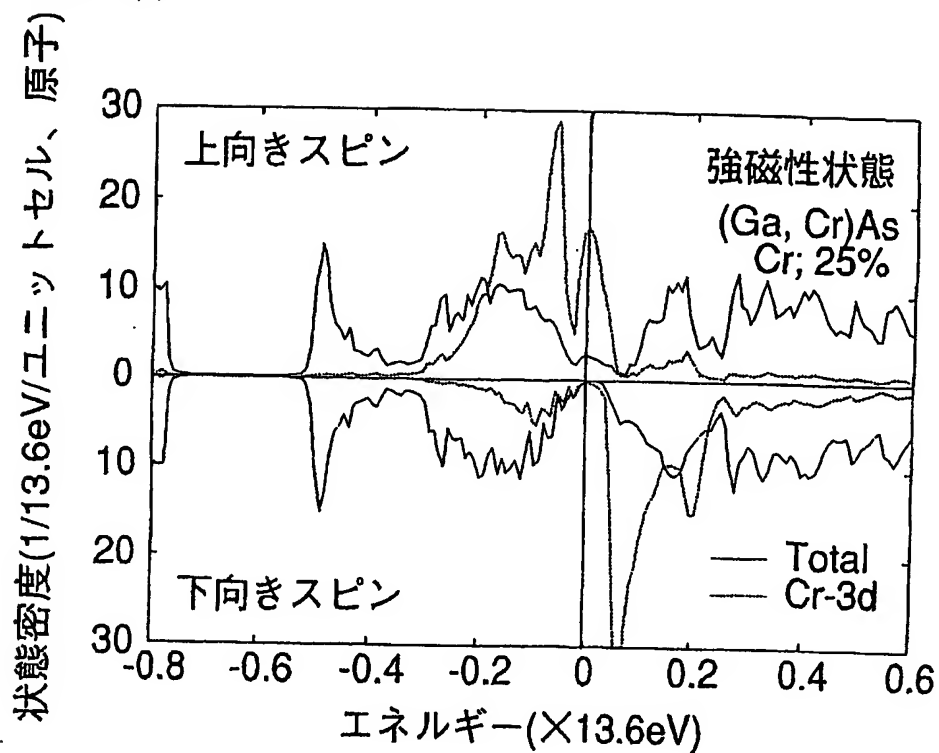
第11図



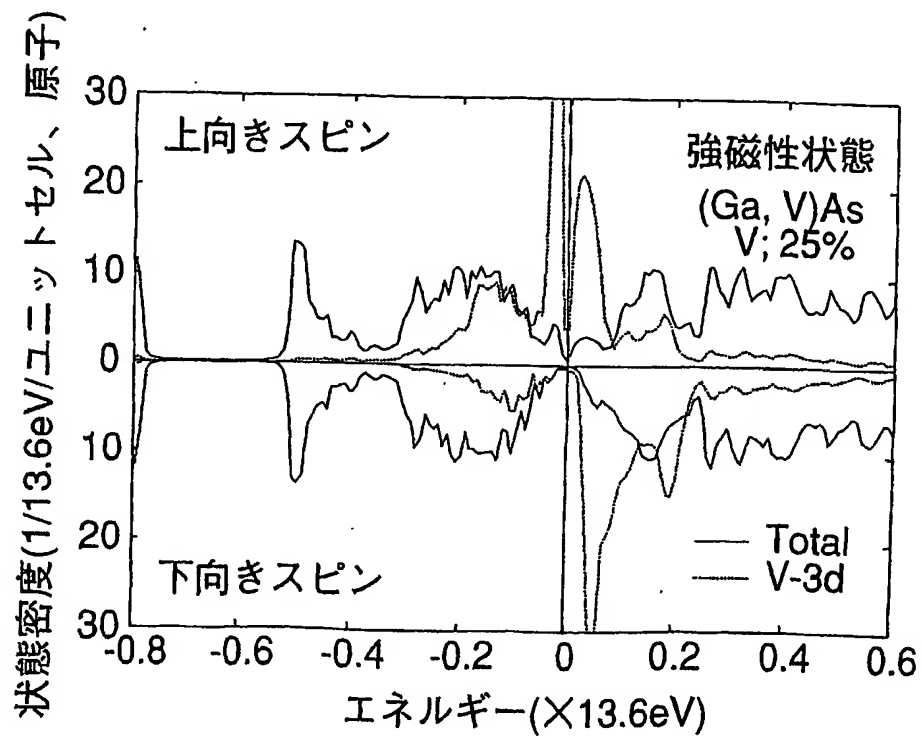
第12図



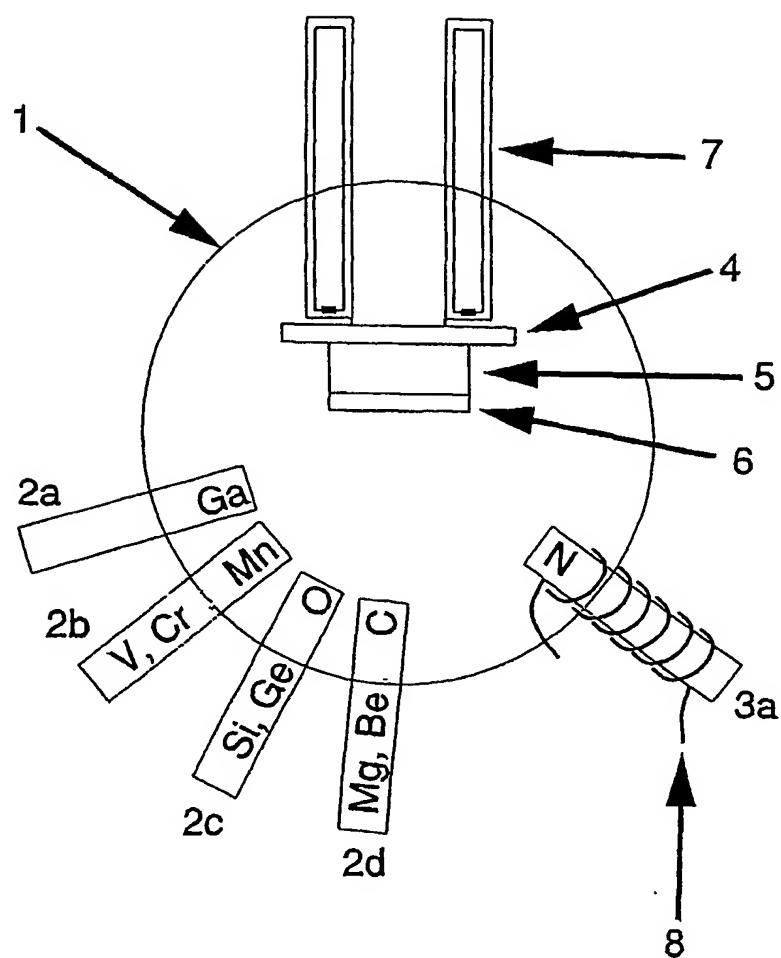
第13図



第14図

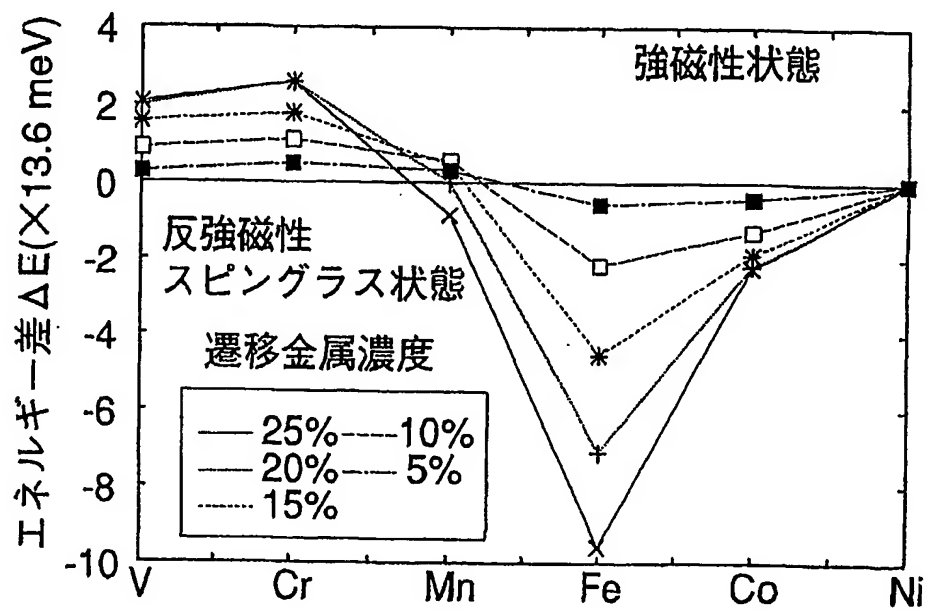


第15図

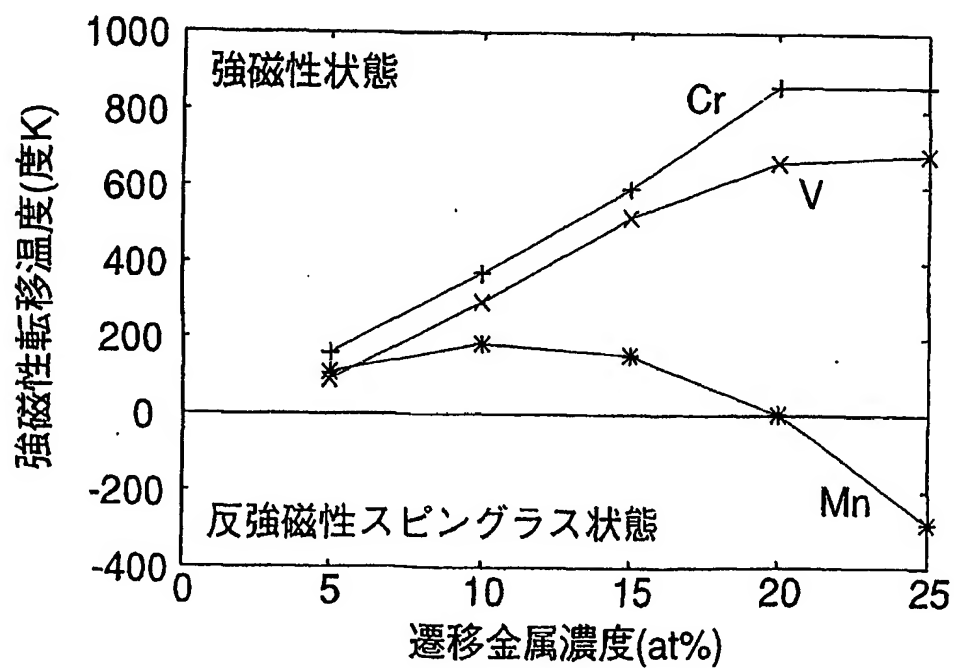


10 / 12

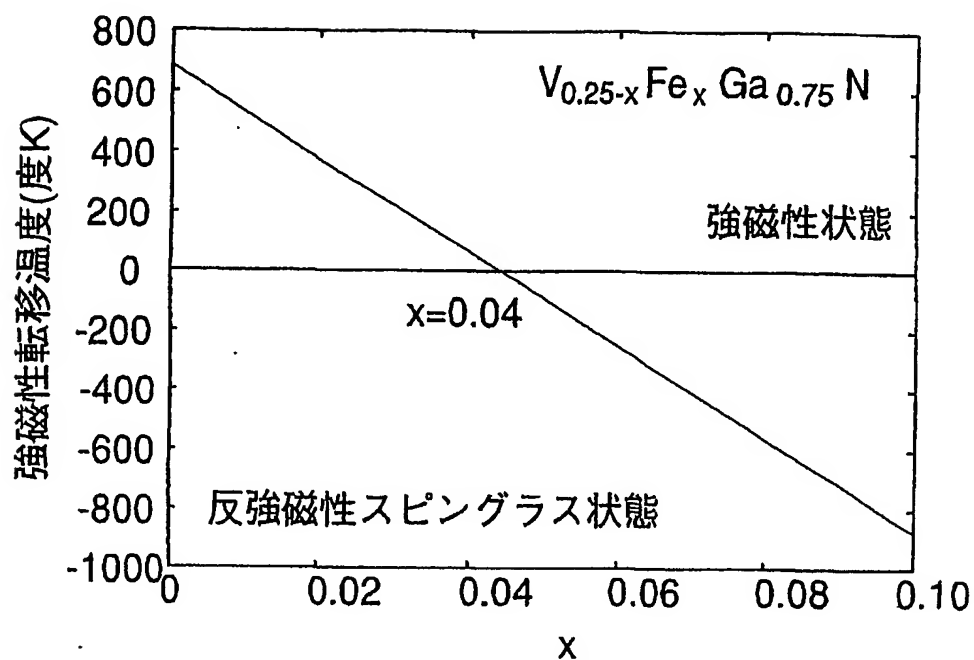
第16図



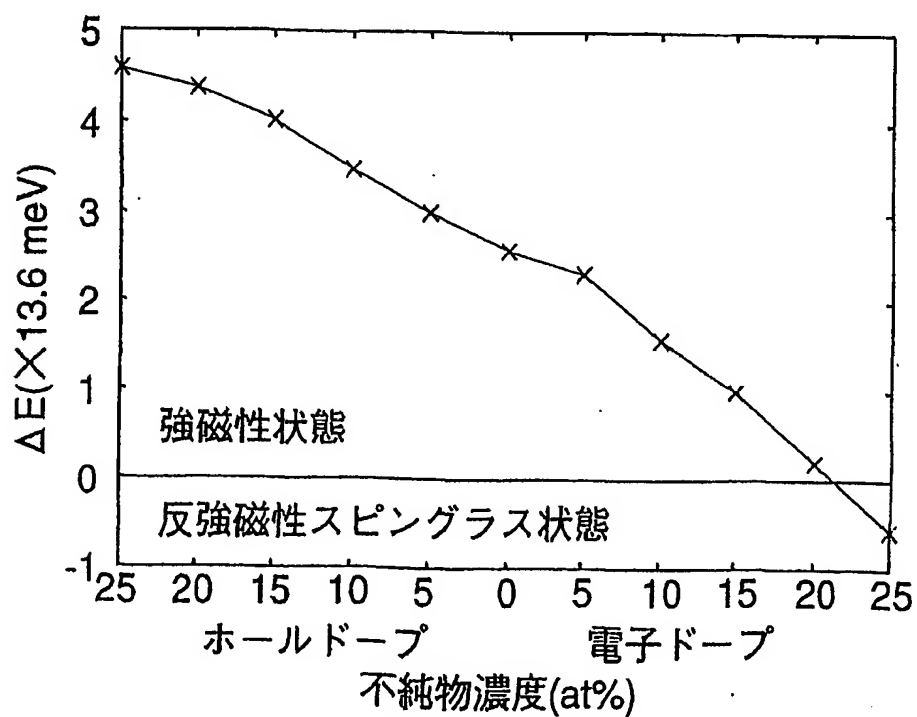
第17図



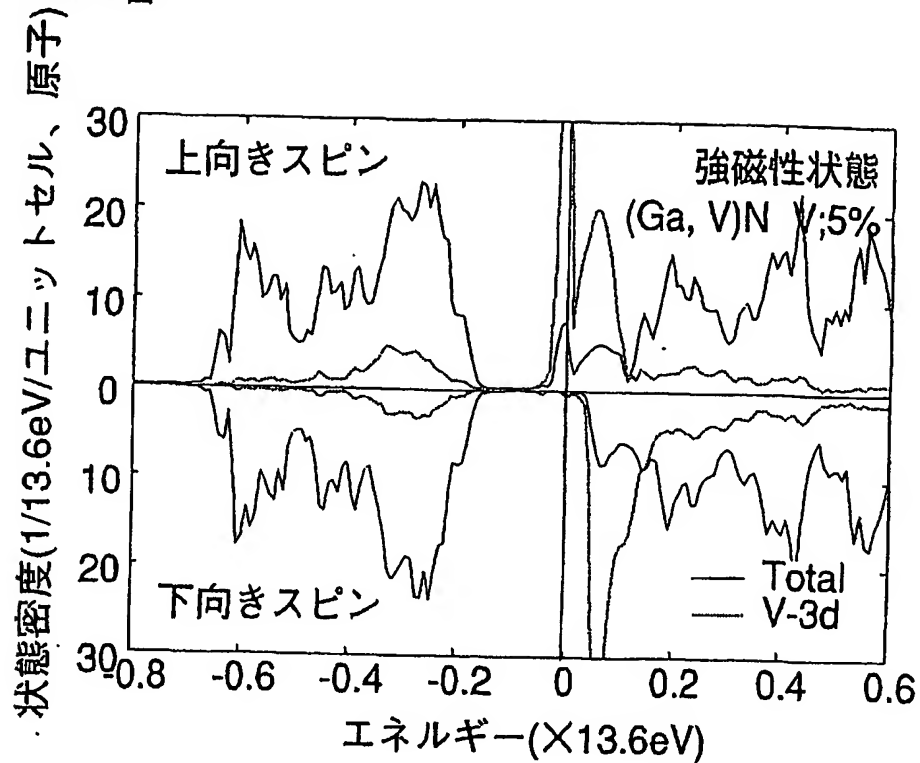
第18図



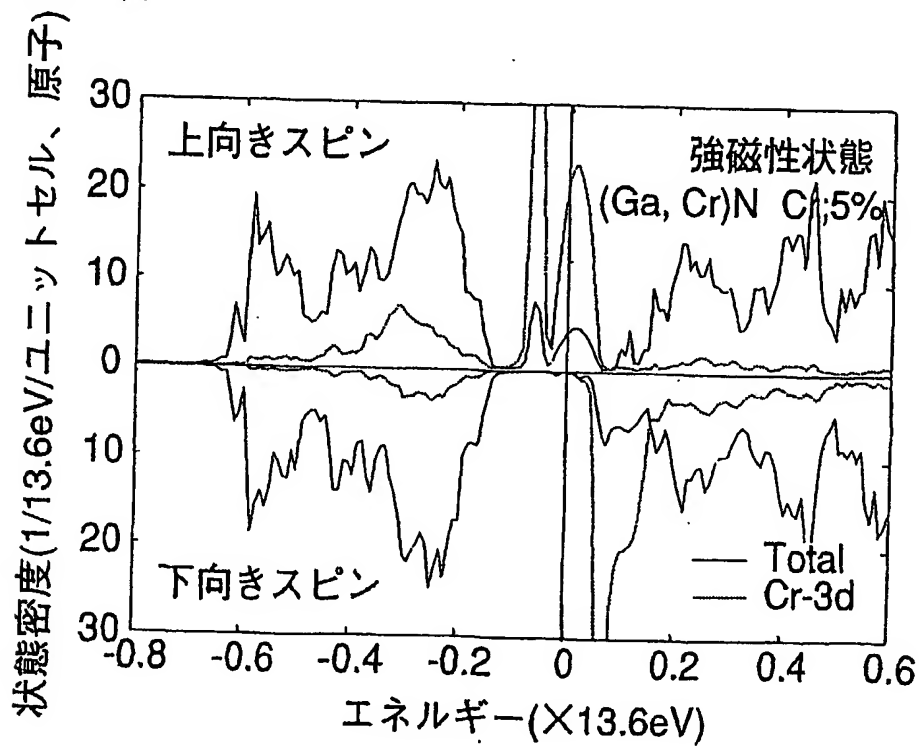
第19図



第20図



第21図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B29/48, C30B29/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, WPI, JICST FILE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	J. KREISSL et al., Vanadium centers in ZnTe crystals. II. Electron paramagnetic resonance. Physical Review B condensed matter. 15 January, 1996 (15.01.96), Vol.53, No.4, pages 1917 to 1926 Page 1917, left column, lines 11 to 15; right column, lines 5 to 7; page 1918, left column, line 24 to right column, line 5	1-2, 6-7, 10-12 3-5, 8-9
X A	Tomaz WOJTOWICZ et al., Excitons in novel diluted magnetic semiconductor quantum structures. Thin Solid Films. 11 September, 1997 (11.09.97), Vol.306, No.2, pages 271 to 282 Page 272, left column, line 4 to page 237, left column, line 2	1-2, 6-7, 10-12 3-5, 8-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 April, 2002 (04.04.02)Date of mailing of the international search report
16 April, 2002 (16.04.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01889

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 55-44721, A (Dorector General of National Research Institute for Science and Technology Agency), 29 March, 1980 (29.03.80), Claim 2 (Family: none)	1,5-7,10-12 2-4,8-9
X A	JP, 51-21196, A (Dorector General of National Research Institute for Science and Technology Agency), 20 February, 1976 (20.02.76), Claim 1 (Family: none)	1,6-7,10-12 2-5,8-9
A	JP, 2001-291714, A (K.K. Arubakku), 19 October, 2001 (19.10.01), (Family: none)	3-5,8-12
A	T. DIETL et al., Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. Science. 11 February, 2000 (11.02.00), Vol.287, pages 1019 to 1022	3-5,8-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B29/48, C30B29/40		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B1/00-35/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS ONLINE, WPI, JICST科学技術文献ファイル		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J. KREISSL et al. Vanadium centers in ZnTe crystals. II. Electron paramagnetic resonance. Physical Review B condensed matter. 15 January 1996, Vol. 53, No. 4, p. 1917-1926 第1917頁左欄第11-15行, 同頁右欄第5-7行, 第1918頁左欄第24行-同頁右欄第5行	1-2, 6-7, 10-12 3-5, 8-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04.04.02	国際調査報告の発送日 16.04.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 平塚 政宏	4G 2927 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Tomasz WOJTOWICZ et al. Excitons in novel diluted magnetic semiconductor quantum structures. Thin Solid Films. 11 September 1997, Vol. 306, No. 2, p. 271-282 第272頁左欄第4行-第273頁左欄第2行	1-2, 6-7, 10-12
A		3-5, 8-9
X	JP 55-44721 A (科学技術庁金属材料技術研究所長) 1980. 03. 29 請求項2 (ファミリーなし)	1, 5-7, 10-12
A		2-4, 8-9
X	JP 51-21196 A (科学技術庁金属材料技術研究所長) 1976. 02. 20 請求項1 (ファミリーなし)	1, 6-7, 10-12
A		2-5, 8-9
A	JP 2001-291714 A (株式会社アルバック) 2001. 10. 19 (ファミリーなし)	3-5, 8-12
A	T. DIETL et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. Science. 11 February 2000, Vol. 287, p. 1019-1022	3-5, 8-12